

**Title: Crucible with titanium diboride coating and its manufacture**

Application Number 94115523 Application Date 1994.09.10

Publication Number 1104758 Publication Date 1995.07.05

**Priority Information**

International Classification C23C14/26; F27B14/10

Applicant(s) Name Iron and Steel General Inst., Ministry of Metallurgic Industry; Iron and Steel General Inst., Ministry of Metallurgic Industry

**Address**

Inventor(s) Name Li Dianguo; Liu Wansheng; Su Qi; Li Dianguo; Liu Wansheng; Su Qi

Patent Agency Code 11019 Patent Agent HOU WENTAI

**Abstract**

The crucible for smelting metal used in vacuum plating has a crucible body with recesses whose internal wall is coated by TiB, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub> as insulating protection layer is coated onto the upper surface of the crucible wall. It features electric conducting, molter metal corrosion resistance, and long service life.



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94115523.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

F27B 14/10

[43]公开日 1995年7月5日

[22]申请日 94.9.10

[71]申请人 冶金工业部钢铁研究总院

地址 100081北京市学院南路76号

[72]发明人 李殿国 刘万生 苏 启 张虎寅

[74]专利代理机构 冶金专利事务所

代理人 侯文泰

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种涂有二氧化钛涂层的坩埚及其制造方法

[57]摘要

一种涂有二氧化钛涂层的坩埚,涉及一种真空涂层或镀膜用熔化金属坩埚,所述坩埚具有一带凹槽的坩埚本体,在所述坩埚的凹槽内壁上涂覆有二氧化钛涂层,在所述坩埚的上壁表面部分或全部涂覆有三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层,所述坩埚具有既能导电,又能提高抗熔融金属侵蚀性,使用寿命长等优点。本发明还公开了一种用于制造涂有二氧化钛涂层坩埚的方法。

1、一种涂有二硼化钛涂层的坩埚，具有一带凹槽的高熔点金属坩埚本体，其特征在于：所述坩埚的凹槽内壁上涂覆有二硼化钛涂层，在所述坩埚本体的上壁表面部分或全部涂覆有三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层。

2、根据权利要求1所述的坩埚，其特征在于：涂覆于所述坩埚凹槽内壁上的二硼化钛涂层厚度为：0.2~2mm。

3、根据权利要求1所述的坩埚，其特征在于：除覆于所述坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层的厚度为：0.1~1.0mm。

4、一种用制备涂有二硼化钛涂层坩埚的方法，包括如下几个步骤：

(a) 取适合于作坩埚的高熔点金属加工成带凹槽的坩埚本体；

(b) 将二硼化钛沉积于所述的坩埚凹槽的内壁上，直至沉积于坩埚凹槽内壁上的二硼化钛达到所要求的厚度为止；和

(c) 将三氧化二铝或二氧化硅部分或全部沉积于所述坩埚的上壁表面上，直至沉积于坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅达到所要求的厚度为止。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于：沉积于所述坩埚凹槽内壁上的二硼化钛涂层所要求的厚度为：0.2~2mm。

6、根据权利要求4所述的方法，其特征在于：沉积于所述

坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅涂层所要求的厚度为：0.1  
~ 1.0mm。

### 一种涂有二硼化钛涂层的坩埚及其制造方法

本发明涉及一种改进的坩埚，特别涉及一种真空涂层或镀膜用熔化金属坩埚，同时，还涉及一种制造坩埚的方法。

目前真空蒸发装置中熔化金属所用的坩埚多为钨、钼、钽等高熔点金属所制做，由于被熔化金属和制造坩埚的金属产生反应或合金化、或熔解，制造坩埚的金属迅速被浸蚀，被熔化的金属或蒸镀膜被污染。氧化物、氮化物坩埚或其复合坩埚可以避免与某些金属反应，从而提高镀膜纯洁度和坩埚寿命，见机械工业出版社1991年出版的《薄膜科学与技术手册》上册。但这类坩埚导电性差，不适于作电极坩埚，因为其中的氧化物和氮化物多为不导电材料或绝缘材料，见中国建筑工业出版社1987年出版的《陶瓷导论》第909页，如果采用水冷铜坩埚作电极坩埚，则耗能大，镀膜速率低。

本发明的目的是提供一种既能导电，又能提高抗熔融金属侵蚀性，且使用寿命长的涂有二硼化钛涂层的坩埚。

本发明的另一个目的是提供一种制备既能导电，又能提高抗熔融金属侵蚀性，且使用寿命长的涂有二硼化钛涂层坩埚的方法。

为了实现上述发明目的之一，本发明涂有二硼化钛涂层的坩埚，具有一带凹槽的高熔点金属坩埚本体，其特点在于：所述坩埚凹槽的内壁上涂覆有二硼化钛涂层，在所述坩埚本体的上壁表

面部分或全部涂覆有三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层。

涂覆于所述坩埚凹槽内壁上的二硼化钛涂层的厚度范围为 0.2 ~ 2mm。

涂覆于所述坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层的厚度范围为：0.1 ~ 1.0mm。

这里所指的高熔点金属是钨、钼、钽等适合作坩埚的金属。

前面背景技术中已描述了采用钨、钼、钽等高熔点金属可作为熔化较低熔点金属的坩埚，但是由于被熔化金属与制做坩埚的金属间会产生反应，或合金化或熔解，而使高熔点金属坩埚迅速被侵蚀，坩埚使用寿命短，使熔化金属或蒸发金属被污染，而氧化物、氮化物坩埚或其复合坩埚虽然能克服上述不足，但是其导电性差，不适于作电极坩埚，而选用二硼化钛作坩埚涂层，其原因是二硼化钛具有熔点高，达2930℃，导电性能好， $\rho_{室温} = 12 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，并且化学稳定性好，耐磨性强等优点，涂有二硼化钛的高熔点金属坩埚本身可以作为电极中的阴极或阳极，从而使本发明坩埚能导电，而又不会发生制做坩埚的金属与所熔化金属间产生反应、合金化或熔解，并且无需像铜坩埚那样需水冷。

在坩埚的上壁表面涂有三氧化二铝或二氧化硅等绝缘保护层，是为了保证在坩埚作为电极的情况下，防止坩埚外沿起弧而污染被熔化的金属或合金，同时可延长所述坩埚的寿命。

为了实现本发明的另一个目的，本发明制备涂有二硼化钛涂层的方法，包括如下几个步骤：

- (a) 取适合于作坩埚的高熔点金属加工成带凹槽的坩埚本体；
- (b) 将二硼化钛涂覆于所述坩埚凹槽的内壁上，直至沉积于坩埚凹槽内壁上的二硼化钛达到所要求的厚度为止；和
- (c) 将三氧化二铝或二氧化硅部分或全部涂覆于所述坩埚的上壁表面上，直至沉积于坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅达到所要求的厚度为止。

这里所指沉积于所述坩埚凹槽内壁上的二硼化钛涂层所要求的厚度为0.2~2mm。

沉积于所述坩埚上壁表面的三氧化二铝或二氧化硅所要求的厚度为：0.1~1.0mm。

与现有技术相比，本发明坩埚的优点在于：

(1) 耐熔融金属侵蚀性好，由于本发明坩埚采用二硼化钛作凹槽内壁涂层，二硼化钛熔点高达2930℃，且化学稳定性好，耐磨性好，二硼化钛涂层不会与被熔化金属间产生反应、合金化或溶解，因此本发明坩埚抗熔融金属侵蚀性好。

(2) 导电性好，二硼化钛的电阻率  $\rho_{\text{二硼化钛}} = 12 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ ，因此以高熔点金属为本体，以二硼化钛为涂层的坩埚具有良好的导电性。

(3) 无需水冷，本发明与采用水冷的铜坩埚相比，耗能要低，镀膜纯度高。

(4) 使用寿命长，使用钨、钼或石墨作电极坩埚蒸镀金属镍时，镀膜中钨、钼或碳的含量较高，坩埚只使用几次，而使用本

发明坩埚电镀时，镀膜纯度高，杂质含量低，坩埚可使用十几次至几十次。

下面结合附图对本发明坩埚作进一步描述。

图1是本发明坩埚的主视剖面示意图。

图1表示一种带有二硼化钛涂层的坩埚，在高熔点金属坩埚本体3的凹槽的内壁上涂覆二硼化钛涂层2，在所述高熔点金属坩埚本体3的上壁表面部分或全部涂覆三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层1。

本发明制备带有二硼化钛涂层的具体实施方式为：

(1) 取钨、钼或钽加工成带凹槽的坩埚本体，其大小和形状根据具体用途而定，

(2) 用E44环氧树脂将二硼化钛粉末调成糊状，环氧树脂和二硼化钛的重量比为0.1~1，

(3) 将坩埚凹槽内壁喷砂、清理，使其内壁为无油、无尘的毛面，

(4) 把糊状二硼化钛涂覆于坩埚内壁，其厚度根据需为0.2~2mm。

(5) 待糊状二硼化钛涂层在坩埚凹槽内壁固化后，再进行真空高温烧结，使有机物挥发，然后升温至1300℃烧结1~4小时，

(6) 在坩埚的上壁表面部分或全部涂覆三氧化二铝或二氧化硅料浆，其厚度根据需为：0.1~1.0mm。

(7) 待三氧化二铝或二氧化硅料浆自然干燥后，再经真空高



湿烘干或大气高温烘干，其中烘干温度为  $300\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，时间为  $0.5\sim 2$  小时。

(8) 如有必要作为电极坩埚时，在所述坩埚上壁表面全部涂覆三氧化二铝或二氧化硅绝缘保护层，则应在连接电源的部位去掉所述绝缘保护层。

根据上述的具体实施步骤，制备了三批坩埚，三批坩埚的组成如表 1 所示，三批坩埚的性能如表 2 所示。

表 1 实施例坩埚的具体组成

组成 批号	坩埚本 体材料	二硼化钛 涂层厚度 (mm)	三氧化二铝 涂层厚度 (mm)	二氧化硅 涂层厚度 (mm)
1	钨	0.3	0.2	/
2	钼	1.0	0.8	/
3	钽	1.8	/	0.9

表 2 实施例坩埚的性能

性能 批号	坩埚的导电性 (1)	绝缘层绝缘性 (2)	坩埚寿命 (3)
1	$<1\Omega$	$>10\text{M}\Omega$	15 次
2	$<1\Omega$	$>20\text{M}\Omega$	22 次
3	$<1\Omega$	$>20\text{M}\Omega$	24 次

注 (1) 用万用表测试坩埚的导电性，红表笔在坩埚本体底面某点，黑表笔在坩埚内壁滑动，测得两只笔头之间的电阻。

(2) 测试绝缘层绝缘性方法同上，只是黑表笔在绝缘层上

滑动。

(3) 坩埚的使用寿命，以真空电弧蒸发10克镍算作一次。